

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-163601

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

H01M 8/04

H01M 8/06

(21)Application number : 11-347641

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 07.12.1999

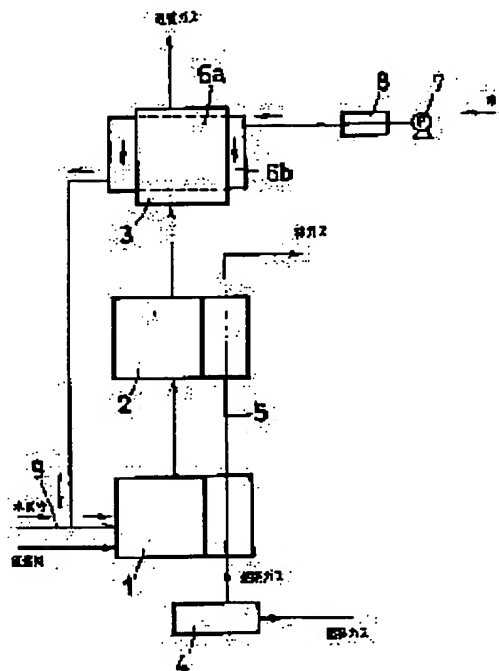
(72)Inventor : NAKAMURA TORU  
SHINAGAWA MIKIO  
YABUNOUCHI NOBUAKI

## (54) REFORMING DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reforming device easy to control reaction temperature in a selective oxidation part, reduced in the heat energy discharged outside and excellent in heat efficiency.

**SOLUTION:** The reforming device is provided with a reforming part 1 for producing a hydrogen enriched reformed gas by the steam reforming reaction of a raw fuel with a water component, a shift reaction part 2 for reducing CO contained in the reformed gas by the water gas shift reaction, the selective oxidation part 3 for oxidizing CO in the reformed gas passed through the shift reaction part 2 and a combustion part 4 for supplying a combustion gas to be the heat energy to the reformed part 1 and is further provided with a control means for control the temperature of the oxidation reaction in the selective oxidation part 3 with saturated water or steam and an introducing means for introducing the saturated water or steam into the reforming part 1 as the water component of the steam reforming reaction.





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原燃料と水成分を水蒸気改質反応させて水素に富む改質ガスを生成する改質部と、上記改質ガスに含有する CO を水性シフト反応により低減するシフト反応部と、シフト反応部を通過した改質ガスの CO を選択的に酸化する選択酸化部と、上記改質部に熱エネルギーとなる燃焼ガスを供給する燃焼部を備える改質装置において、上記選択酸化部の酸化反応の温度を、飽和した水または水蒸気で調整する調整手段を備えると共に、この選択酸化部を通過した飽和した水または水蒸気が、上記水蒸気改質反応の水成分として改質部に導入する導入手段を備えることを特徴とする改質装置。

【請求項 2】 上記飽和した水または水蒸気は、選択酸化部を通過した改質ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものであることを特徴とする請求項 1 記載の改質装置。

【請求項 3】 上記飽和した水または水蒸気は、上記改質部に水蒸気改質反応の熱エネルギーを供給した燃焼ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものであることを特徴とする請求項 1 記載の改質装置。

【請求項 4】 上記選択酸化部の酸化反応の温度を調整した飽和した水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分として改質部に導入する前に、改質部で生成した、シフト反応部に導入する前の改質ガスの熱で加熱することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 いずれか記載の改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、原燃料と水成分を水蒸気改質反応させて水素に富む改質ガスを生成する改質部と、上記改質ガスに含有する CO を低減するシフト反応部及び選択酸化部を備える改質装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、燃料電池を構成する装置として、水素に富んだ改質ガスを生成する改質装置が知られている。上記改質装置は、原料と水成分を水蒸気改質反応させて水素に富んだ改質ガスを生成する改質部と、上記改質ガスに含有する CO を水性シフト反応により低減させるシフト反応部と、さらに CO を選択的に酸化する選択酸化部を備えるものである。例えば、特開平 7-126001 号公報に開示されている改質装置は、燃焼ガスを発生させる燃焼部の上に、上記改質部とシフト反応部と選択酸化部がガスの流れ方向に沿って直列的に配列された層と燃焼部からの燃焼ガスの流れる燃焼ガス流路の層が交互に配置されて立ち上がる構造を有しているものである。上記改質部、シフト反応部、及び、選択酸化部は、それぞれ触媒が充填され、この触媒を利用して、ガス中の成分と反応させてガスを生成するものである。そこで、上記改質部、シフト反応部、及び、選択酸化部

は、それぞれ触媒の反応に適した温度範囲に制御する必要がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記選択酸化部として、ルテニウム系の触媒が注目されている。しかし、上記選択酸化部に、ルテニウム系の触媒を用いる場合、酸化反応に適する温度領域が 20～40℃程度の範囲と狭く、また、改質部、シフト反応部の反応温度より低い温度である。そのため、上記選択酸化部の温度調整は、改質部、シフト反応部を通過した改質ガスを冷却することになるが、従来のファンによる冷却や低温の空気、水、油等を触媒反応器の外面に接触させる手段では、冷却効率が低いため、大型の冷却装置を必要としている。近年の小型化の要望から、より容易に温度制御が可能である装置が求められている。

【0004】 また、省エネルギーの高まりから、上記改質部、シフト反応部、及び、選択酸化部の温度調整に用いた熱エネルギーを、外部に排出する量を低減し、効率的に利用することが求められている。

【0005】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、選択酸化部の反応温度の温度制御が容易であり、且つ、外部に排出する熱エネルギーを低減し、熱効率の良好な改質装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の改質装置は、原燃料と水成分を水蒸気改質反応させて水素に富む改質ガスを生成する改質部と、上記改質ガスに含有する CO を水性シフト反応により低減するシフト反応部と、シフト反応部を通過した改質ガスの CO を選択的に酸化する選択酸化部と、上記改質部に熱エネルギーとなる燃焼ガスを供給する燃焼部を備える改質装置において、上記選択酸化部の酸化反応の温度を、飽和した水または水蒸気で調整する調整手段を備えると共に、この選択酸化部を通過した飽和した水または水蒸気が、上記水蒸気改質反応の水成分として改質部に導入する導入手段を備えることを特徴とする。上記によって、飽和状態の水または水蒸気は、その凝縮熱伝達率が 1000W/m<sup>2</sup>・K と水と比較して大きいので、同量の水と比較し、僅かな飽和状態の水があれば、上記酸化反応の温度を 100～120℃に制御することができるものであり、さらに、選択酸化部を流れた飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分とするので、水蒸気改質反応の加温が大幅に低減できるものである。

【0007】 請求項 2 記載の改質装置は、請求項 1 記載の改質装置において、上記飽和した水または水蒸気は、選択酸化部を通過した改質ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものであることを特徴とする。上記によって、選択酸化部を通過した改質ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するので、改質ガスの熱

エネルギーを効率良く利用できるものである。

【0008】請求項3記載の改質装置は、請求項1記載の改質装置において、上記飽和した水または水蒸気は、上記改質部に水蒸気改質反応の熱エネルギーを供給した燃焼ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものであることを特徴とする。上記によって、燃焼ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するので、燃焼ガスの熱エネルギーを効率良く利用できるものである。

【0009】請求項4記載の改質装置は、請求項1乃至請求項3いずれか記載の改質装置において、上記選択酸化部の酸化反応の温度を調整した飽和した水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分として改質部に導入する前に、改質部で生成した、シフト反応部に導入する前の改質ガスの熱で加熱することを特徴とする。上記によって、選択酸化部を流れた飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分として導入する前に、改質ガスの熱で加熱するので、水蒸気改質反応の反応温度にまで加温する熱量が大幅に低減できるため、熱エネルギーを効率的に利用したものとなっている。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は、請求項1記載の改質装置に対応する実施の形態の一例を示す概略図である。

【0011】上記改質装置は、原燃料と水成分を水蒸気改質反応させて水素に富む改質ガスを生成する改質部1と、上記改質ガスに含有するCOを水性シフト反応により低減するシフト反応部2と、シフト反応部2を通過した改質ガスのCOを選択的に酸化する選択酸化部3と、上記改質部1に熱エネルギーとなる燃焼ガスを供給する燃焼部4を備えている。

【0012】上記燃焼部4は、空気を含む燃料ガスの燃焼により燃焼ガスを発生するものである。上記改質装置は、上記燃焼部4で発生した燃焼ガスを、上記改質部1に熱エネルギーとして供給すると共に、上記シフト反応部2にも反応熱として熱エネルギーを供給できるように、燃焼ガス流路5が形成されている。また、上記燃焼ガスを発生するための燃焼手段としては、バーナーを用いる方法、Pt、Ru、Pd、Rh等の燃焼触媒を担持させたものを用いる方法が挙げられる。

【0013】上記改質部1は、改質触媒を充填しており、上記燃焼ガスから反応熱を得て原料と水成分とから水蒸気改質反応により水素に富んだ改質ガスを生成するものである。上記改質触媒は、例えば、ニッケル系、ルテニウム系、ロジウム系等の金属をアルミナやジルコニア等からなる担体に担持させたものが例示される。改質部1では、改質触媒の粒子間の隙間を、上記原料と水成分の混合ガスが通り抜けるようになっており、このとき、上記混合ガスが改質触媒に接触することにより水蒸気改質反応が行われ、改質ガスを生成する。この水蒸気改質反応は、燃焼ガスの熱エネルギーによって加熱さ

れ、反応熱が供給されるものである。上記原料としては、メタノール等のアルコール系燃料や天然ガス、ブタン、プロパン等の炭化水素系燃料のガスが利用される。上記水蒸気改質反応は、原料としてブタンガスを用いた場合、反応温度を500℃以上とすると良好な反応が行えるものである。

【0014】上記シフト反応部2は、シフト触媒を充填しており、上記改質ガスに含有するCOを水性シフト反応により低減させるものである。上記シフト触媒は、例えば、Cu、Zn、Fe、Cr等をアルミナやジルコニア等からなる担体に担持させたものが例示される。シフト反応部2では、改質部1にて生成した改質ガスがシフト触媒に接触することにより、改質ガス中に含まれる一酸化炭素と水蒸気が反応して水素と二酸化炭素になる水性シフト反応が行われ、これにより改質ガス中の一酸化炭素の大部分が除去される。上記水性シフト反応は、原料としてブタンガスを用いた場合、反応温度を200～250℃とすると良好な反応が行えるものである。

【0015】上記選択酸化部3は、上記シフト反応部2を通過した改質ガスに残存するCOを選択的に酸化することで低減させるものである。上記選択酸化部3は、CO酸化触媒として、例えば、Pt、Ru等をアルミナやジルコニア等からなる担体に担持させたものが例示される。上記選択酸化部3は、改質ガスがCO酸化触媒と接触して、COが選択的に酸化され、二酸化炭素となって除去される。上記選択酸化の反応は、原料としてブタンガスを用い、CO酸化触媒としてPtとRuの混合触媒を用いた場合、反応温度を100～120℃とすると良好な反応が行える。

【0016】本発明の改質装置にあつては、上記選択酸化部3の酸化反応の温度を、飽和した水または水蒸気で調整する調整手段を備えるものである。上記選択酸化部3は、CO酸化触媒が充填し、改質ガスの流れる触媒層6aと、その外周に飽和した水または水蒸気が流れる流路6bを備えている。上記流路6bは、入口に水を供給する水供給ポンプ7、及び、ヒータ8を備え、このヒータ8で100℃に加熱することにより、供給された水が気化され、飽和状態の水または水蒸気となったものが流れる。

【0017】上記COが反応して、二酸化炭素を生成する場合、多大な発熱反応を伴う。例えば、1molのCOが反応すると、283kJの発熱を伴うものである。一方、上記飽和状態の水または水蒸気は、その凝縮熱伝達率が1000W/m<sup>2</sup>・Kと水と比較して大きいので、同量の水と比較し、僅かな飽和状態の水があれば、上記酸化反応の温度を100～120℃に制御することができるものである。上記改質装置は、選択酸化部3の酸化反応の温度を飽和した水または水蒸気で調整するので、酸化反応の温度制御が容易なものである。

【0018】さらに、上記改質装置は、選択酸化部3を

通過した飽和した水または水蒸気が、水蒸気改質反応の水成分として改質部 1 に導入されるものである。すなわち、上記改質装置は、上記選択酸化部 3 の流路 5 b の出口が、改質部 1 に導入される水成分の水成分導入路 9 に接続している。上記改質装置は、選択酸化部 3 を流れた飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分とするので、水蒸気改質反応の加温が大幅に低減できるため、熱エネルギーを効率的に利用することができるものである。

【0019】図 2 は、請求項 2 記載の改質装置に対応する実施の形態の一例を示す概略図である。上記改質装置と異なる点のみ説明する。上記改質装置にあっては、選択酸化部 3 の酸化反応の温度を調整する、飽和した水または水蒸気が、改質ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものである。上記改質装置は、選択酸化部 3 を通過した改質ガスの流路 15 に熱交換器 12 を備えている。上記熱交換器 12 は、改質ガスの流路 15 と、水供給ポンプ 11 で供給された水の流れる水路 16 を備えており、改質ガスから水に熱が伝えられ、上記水が飽和状態となるものである。上記飽和状態の水または水蒸気は、上記選択酸化部 3 の水または水蒸気が流れる流路 6 b に導入されるものである。上記改質ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するので、改質ガスの熱エネルギーを効率良く利用できるものである。

【0020】図 3 は、請求項 3 記載の改質装置に対応する実施の形態の一例を示す概略図である。上記改質装置と異なる点のみ説明する。上記改質装置にあっては、選択酸化部 3 の酸化反応の温度を調整する、飽和した水または水蒸気が、上記改質部 1 に水蒸気改質反応の熱エネルギーを供給した燃焼ガスの熱で水を蒸発することにより発生させたものである。上記改質装置は、改質部 1 とシフト反応部 2 間に設けられている燃焼ガス流路 5 に、第 2 の熱交換器 14 を備えている。上記第 2 の熱交換器 14 は、燃焼ガス流路 5 と、水供給ポンプ 13 で供給された水の流れる水路 17 を備えており、燃焼ガスから水に熱が伝えられ、上記水が飽和状態となるものである。上記飽和状態の水または水蒸気は、上記選択酸化部 3 の水または水蒸気が流れる流路 6 b に導入されるものである。上記燃焼ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するので、燃焼ガスの熱エネルギーを効率良く利用できるものである。

【0021】図 4 は、請求項 2、3、4 記載の改質装置に対応する実施の形態の一例を示す概略図である。上記改質装置と異なる点のみ説明する。上記改質装置にあっては、選択酸化部 3 の酸化反応の温度を調整する、飽和した水または水蒸気は、図 2 と同様の改質ガスの熱で水を蒸発したものと、図 3 と同様の燃焼ガスの熱で水を蒸発したものを併用するものである。上記改質装置は、水供給ポンプ 23 で供給された水が、三方弁 24 を介して、第 1 の水路 16 と、第 2 の水路 17 とに分岐している。

上記第 1 の水路 16 は、選択酸化部 3 を通過した改質ガスの流路 15 と熱交換するため第 1 の熱交換器 12 に導入される。上記第 2 の水路 17 は、改質部 1 とシフト反応部 2 間に設けられている燃焼ガス流路 5 と熱交換するため第 2 の熱交換器 14 に導入される。上記第 1 の熱交換器 12 及び第 2 の熱交換器 14 で水に熱エネルギーが供給され、飽和状態となる。この飽和状態となった水または水蒸気は、選択酸化部 3 の入口の合流点 25 で合流し、上記選択酸化部 3 の水または水蒸気が流れる流路 6 b に導入されるものである。

【0022】さらに、上記改質装置は、上記選択酸化部 3 の酸化反応の温度を調整した飽和した水または水蒸気が、水蒸気改質反応の水成分として改質部 1 に導入される経路 26 に、第 3 の熱交換器 21、及び、第 4 の熱交換器 22 を備える。上記第 3 の熱交換器 21 は、上記経路 26 と、改質部 1 を通過した改質ガスが流れる第 1 の改質ガス流路 27 を備えており、改質ガスから上記水または水蒸気に熱が伝わる。上記第 4 の熱交換器 22 は、上記経路 26 と、シフト反応部 2 を通過した改質ガスが流れる第 2 の改質ガス流路 28 を備えており、改質ガスから上記水または水蒸気に熱が伝わる。上記改質装置は、選択酸化部 3 を通過した飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分として導入する前に、改質部 1 で生成した改質ガスの熱で加熱するので、水蒸気改質反応の反応温度にまで加温する熱量が大幅に低減できるため、熱エネルギーを効率的に利用したものとなっている。

【0023】また、上記第 3 の熱交換器 21、及び、第 4 の熱交換器 22 は、上記改質装置のように両方備えても良いし、片方備えたものでもよい。片方のみ備える場合は、熱交換する温度差大きい第 3 の熱交換器 21 が、熱効率の点で良好である。

【0024】

【発明の効果】請求項 1 記載の改質装置は、選択酸化部の酸化反応の温度を飽和した水または水蒸気で調整する調整手段を備えるので、僅かな飽和状態の水があれば、上記酸化反応の温度を制御することができるものであり、さらに、選択酸化部を流れた飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分とするので、水蒸気改質反応の加温が大幅に低減できるものである。したがって、上記改質装置は、選択酸化部の反応温度の温度制御が容易であり、且つ、外部に排出する熱エネルギーを低減した熱効率の良好なものである。

【0025】さらに、請求項 2 記載の改質装置は、特に、選択酸化部を通過した改質ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するので、改質ガスの熱エネルギーを効率良く利用できる。

【0026】さらに、請求項 3 記載の改質装置は、特に、水蒸気改質反応の熱エネルギーを供給した燃焼ガスの熱を用いて、飽和した水または水蒸気を作製するの

で、燃焼ガスの熱エネルギーを効率良く利用できる。

【0027】さらに、請求項4記載の改質装置は、特に、選択酸化部を流れた飽和状態の水または水蒸気を、水蒸気改質反応の水成分として導入する前に、改質ガスの熱で加熱するので、水蒸気改質反応の反応温度にまで加温する熱量が大幅に低減できるため、熱エネルギーを効率的に利用したものとなっている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の改質装置の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の改質装置の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図3】本発明の改質装置の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

\*す概略図である。

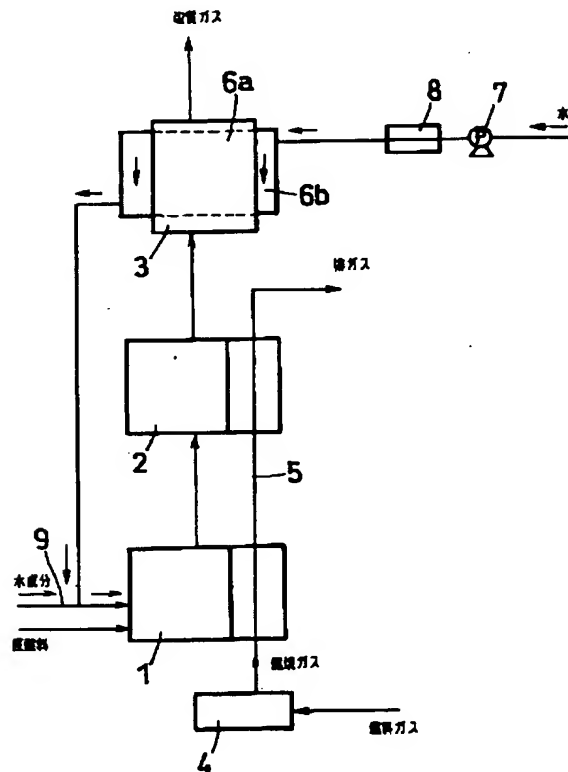
【図4】本発明の改質装置の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

#### 【符号の説明】

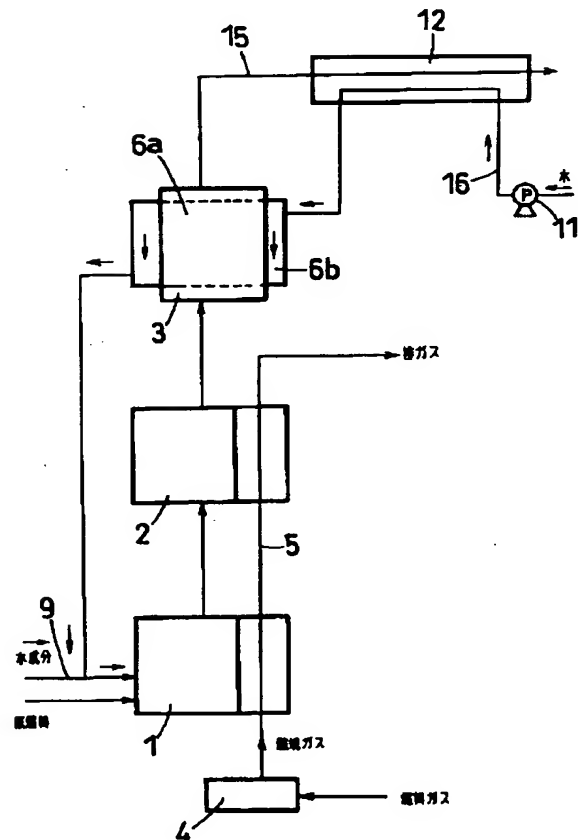
- 1 改質部
- 2 シフト反応部
- 3 選択酸化部
- 4 燃焼部
- 5 燃焼ガス流路
- 6 a 触媒層
- 6 b 流路
- 9 水成分導入路

10

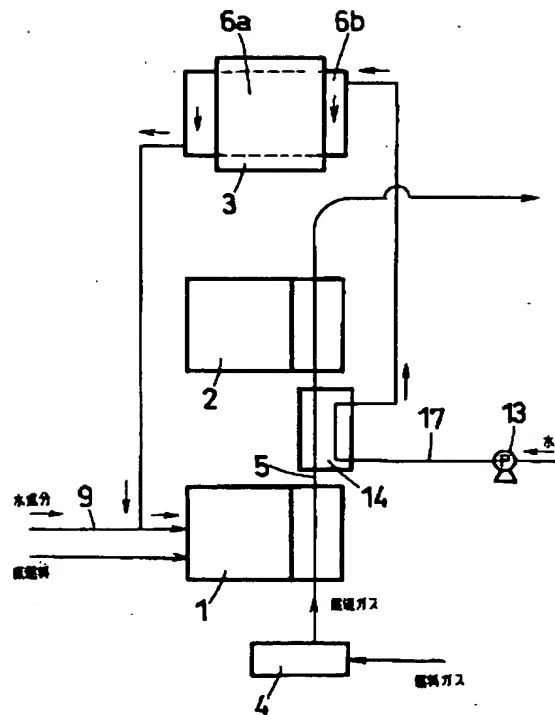
【図1】



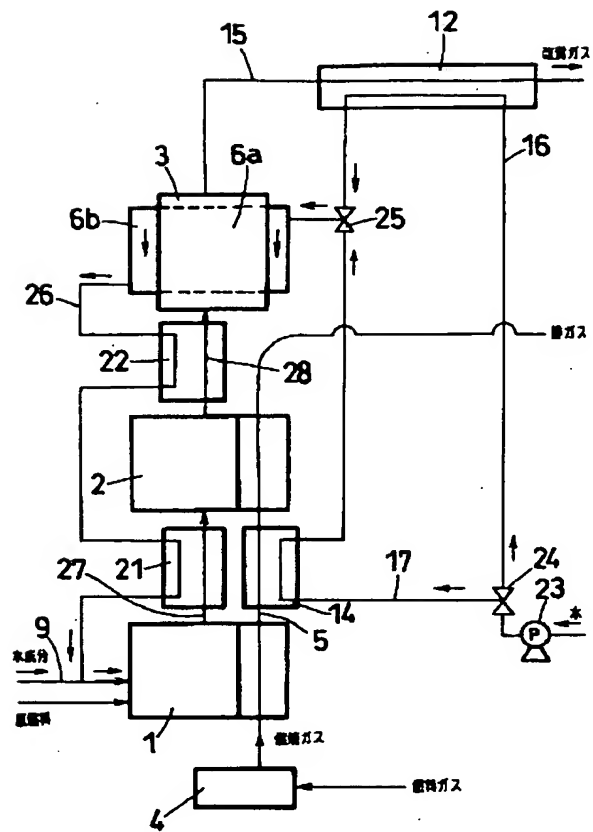
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藪ノ内 伸晃  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内

Fターム(参考) 4G040 EA01 EA06 EB14 EB32 EB42  
EB43 EB44 EC02 EC03  
5H027 AA02 BA01 BA17 KK42 MM14